



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

**Europäisches
Patentamt**

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

**European
Patent Office**

Branch at
The Hague
Search
division

**Office européen
des brevets**

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Strehl Schübel-Hopf & Partner
Maximilianstrasse 54
80538 München
ALLEMAGNE

Erhalten
14. OKT. 2002
Strehl et al.

Datum/Date

15.10.02

Zeichen/Ref./Réf.

EPA-53809

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

01926155.1-2109-JP0103847

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

Asahi Kasei Kabushiki Kaisha

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☐ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.







European Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number
EP 01 92 6155

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|---|--|---|---|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7) |
| X | US 5 346 964 A (SHIBATA TOORU ET AL) 13 September 1994 (1994-09-13) * comparative example 2, copolymer p-6 * * column 3, line 55 - line 62 * * comparative example 25, copolymer: G-5 * * comparative example 27* | 1-4 | C08F297/06 C08L53/02 C08L23/00 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 199, no. 705, 30 May 1997 (1997-05-30) & JP 09 012804 A (ASAHI), 14 January 1997 (1997-01-14) * the whole abstract * | 1,2 | |
| X | EP 0 299 499 A (ASAHI CHEMICAL IND) 18 January 1989 (1989-01-18) 23658 * page 6, line 33 - page 6, line 46 * * page 19, line 1 - line 20; example 3 * * comparative example 3,13,47 * * examples 3,13,50 * | 6 | |
| A,P | EP 1 029 876 A (ASAHI CHEMICAL IND) 23 August 2000 (2000-08-23) 53383 * page 5, line 4 - line 23 * * page 8; table 1 * & WO 00 15680 A (ASAHI) 23 March 2000 (2000-03-23) | 1-7 | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) C08L C08F C09J |
| A | | | |
| The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search. | | | |
| Place of search MUNICH | | Date of completion of the search 7 October 2002 | Examiner Thomas, D |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS | | | |
| X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document | | T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ----- & : member of the same patent family, corresponding document | |

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 01 92 6155

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07-10-2002

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|------|----------------------------|---------------------|
| US 5346964 | A | 13-09-1994 | JP | 2305814 A | 19-12-1990 |
| | | | JP | 2754723 B2 | 20-05-1998 |
| | | | US | 5306779 A | 26-04-1994 |
| | | | DE | 69032963 D1 | 08-04-1999 |
| | | | DE | 69032963 T2 | 19-08-1999 |
| | | | DE | 69033210 D1 | 19-08-1999 |
| | | | DE | 69033210 T2 | 09-12-1999 |
| | | | EP | 0398758 A2 | 22-11-1990 |
| | | | EP | 0709413 A1 | 01-05-1996 |
| | | | US | 5191024 A | 02-03-1993 |
| | | | JP | 2764746 B2 | 11-06-1998 |
| | | | JP | 3072512 A | 27-03-1991 |
| | | | JP | 3127872 B2 | 29-01-2001 |
| | | | JP | 10182925 A | 07-07-1998 |
| | | | JP | 3128760 B2 | 29-01-2001 |
| | | | JP | 10182926 A | 07-07-1998 |
| <hr/> | | | | | |
| JP 09012804 | A | 14-01-1997 | NONE | | |
| <hr/> | | | | | |
| EP 0299499 | A | 18-01-1989 | JP | 1020284 A | 24-01-1989 |
| | | | JP | 1849785 C | 07-06-1994 |
| | | | JP | 5069874 B | 01-10-1993 |
| | | | JP | 1101357 A | 19-04-1989 |
| | | | JP | 2048773 C | 25-04-1996 |
| | | | JP | 4068343 B | 02-11-1992 |
| | | | JP | 1101371 A | 19-04-1989 |
| | | | JP | 1751894 C | 08-04-1993 |
| | | | JP | 4039503 B | 29-06-1992 |
| | | | DE | 3851586 D1 | 27-10-1994 |
| | | | DE | 3851586 T2 | 24-05-1995 |
| | | | EP | 0299499 A2 | 18-01-1989 |
| | | | ES | 2059446 T3 | 16-11-1994 |
| | | | HK | 1000603 A1 | 09-04-1998 |
| | | | KR | 9108586 B1 | 19-10-1991 |
| | | | US | 4994508 A | 19-02-1991 |
| <hr/> | | | | | |
| EP 1029876 | A | 23-08-2000 | EP | 1029876 A1 | 23-08-2000 |
| | | | WO | 0015680 A1 | 23-03-2000 |
| <hr/> | | | | | |

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/85818 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 297/06, C08L 53/02, 23/00 (SASAGAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒236-0055 神奈川県横浜市金沢区片吹6-15 Kanagawa (JP). 高山茂樹 (TAKAYAMA, Shigeki) [JP/JP]; 〒152-0021 東京都目黒区東が丘1-2-12 Tokyo (JP). 中島滋夫 (NAKAJIMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒252-0814 神奈川県藤沢市天神町1-4-35 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03847
- (22) 国際出願日: 2001 年 5 月 8 日 (08.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-135800 2000 年 5 月 9 日 (09.05.2000) JP
特願2000-164668 2000 年 6 月 1 日 (01.06.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笹川雅弘
- (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND COMPOSITION CONTAINING THE COPOLYMER

(54) 発明の名称: ブロック共重合体及び該共重合体を含有する組成物

(57) Abstract: A hydrogenated block copolymer which gives a polyolefin resin composition capable of giving a molded article having an excellent balance between impact resistance and moldability and gives a pressure-sensitive adhesive composition excellent in balance among pressure-sensitive adhesive properties and in melt viscosity stability at high temperatures. The hydrogenated block copolymer is a product of hydrogenation of a block copolymer which has at least one polymer block derived mainly from a vinylaromatic hydrocarbon and at least one polymer block derived mainly from a conjugated diene compound and has a combined vinyl content, V (%), of 37 to 70%, excluding 70%, based on the conjugated diene compound, wherein (a) the total degree of hydrogenation, H (%), of the unsaturated double bonds based on the conjugated diene compound satisfies $V < H < 1.25V + 10$ and $50 \leq H < 80$ and (b) the degree of hydrogenation of the vinyl bonds is 82% or higher.

[続葉有]

WO 01/85818 A1



(57) 要約:

ポリオレフィン系樹脂組成物として、耐衝撃性及び成形加工性の物性バランスに優れた成型品を提供し、粘接着性組成物として、粘着特性のバランス及び高温加熱下における熔融粘度安定性に優れた組成物を提供できる水素添加ブロック共重合体であり、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量 V (%) が37%以上70%未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H (%) が、 $V < H < 1.25 \times V + 10$ $50 \leq H < 80$

(b) ビニル結合の水素添加率が82%以上である水素添加ブロック共重合体。

明 細 書

ブロック共重合体及び該共重合体を含有する組成物

<技術分野>

本発明は、特定のビニル結合量を有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエン化合物とのブロック共重合体の水素添加率を特定の範囲に制御した新規な水素添加ブロック共重合体、該ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂、または該ブロック共重合体と粘着付与剤よりなるブロック共重合体組成物に関する。

更に詳しくは、本発明は優れた耐衝撃性、特に低温耐衝撃性と成形加工性を有する耐衝撃性樹脂組成物、優れた軟質性、透明性、成形加工性を有する軟質性樹脂組成物、優れた柔軟性、弾性、成形加工性を有する柔軟性樹脂組成物に関する。

また、本発明は粘着力や保持力等の粘着特性のバランスに優れ、また高温加熱下における溶融粘度安定性に優れた粘接着性組成物に関する。

<背景技術>

ポリオレフィン系樹脂は、一般に耐薬品性、機械的特性に優れているため、機械部品、自動車部品から家庭用品、各種容器など広範に使用されている。しかしながら、衝撃強度、特に低温時における衝撃強度が不足しており、使用目的が限定されることがあった。

そこで、この問題点を改良する目的でゴム成分をポリオレフィンに添加する提案が数多くなされている。例えば、特公昭47-26369号公報にはポリオレフィン系樹脂に、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、熱可塑性エラストマーを添加することにより、耐衝撃性が改良されることが示されている。また、特開平6-172593号公報には、ポリオレフィン系樹脂と水素添加ブロック共重合体よりなる組成物が開示されている。しかし、これらの方法では通常ブロック共重合体を用いているため、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性と

熱安定性や流動性などの成形加工性のバランスが十分でなかった。

また、最近、環境問題への対応として非ハロゲン系の透明高分子材料の開発が進んでおり、特にシート、フィルム分野においてはポリプロピレン系樹脂を軟質化、透明化させる要求が出ており、その改善が試みられている。例えば、特開平6-287365号公報にはポリプロピレンと水添ジエン系共重合体よりなる組成物が記載されている。しかしながら、この方法で得られた組成物は透明性に劣り、また加工性も十分でなかった。

一方、近年ホットメルト型の接着剤が、環境汚染、労働環境の観点から広く使用されるようになってきている。ホットメルト型接着剤のベースポリマーとしてはビニル芳香族炭化水素-共役ジエン系ブロック共重合体(SBS)が広く使用されている。例えば、特公昭56-49958号公報にはかかるブロック共重合体を用いた粘接着剤組成物が開示されている。しかしながら、SBSは一般的に熱安定性が劣り、しかも保持力と粘着性とのバランスが不十分であり、これらの改良が望まれてきた。これらの改良方法として特開昭64-81877号公報にはトリブロック共重合体とジブロック共重合体よりなる接着剤組成物が開示されている。また、特開昭63-248817号公報では、特定の2官能性カップリング剤(脂肪族系モノエステル、特定のジハロゲン化合物)でカップリングさせて得られるブロック共重合体よりなる接着剤組成物が開示されている。

このような改善要求に対して、特公平4-68343号公報(USP4994508)や特開平10-219040号公報には、ビニル芳香族炭化水素とブタジエンとのブロック共重合体を特定水添したブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂との組成物が記載されている。しかし、これらには本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は具体的に開示されておらず、低温耐衝撃性と成形加工性とのバランスの点においては、なお一層の改善が要望されていた。

また、特公平5-69874号公報(USP4994508)にはビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系化合物とのブロック共重合体を特定水添したブロック共重合体と粘着付与剤との組成物が記載されている。しかし、該公報には

本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は具体的に開示されておらず、保持力と粘着性とのバランス性能に加えて、高温加熱下における溶融粘度安定性の点においては、なお一層の改善が要望されていた。

本発明の課題は

1) 耐衝撃性、特に低温耐衝撃性と剛性、成形加工性（流動性）及び耐熱老化性の物性バランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物（以後、耐衝撃性樹脂組成物と呼ぶ）

2) 優れた軟質性、透明性、成形加工性を有する樹脂組成物（以後、軟質樹脂組成物と呼ぶ）

3) 優れた柔軟性、弾性、成形加工性を有する樹脂組成物（以後、柔軟性樹脂組成物と呼ぶ）

4) 粘着力や保持力等の粘着特性のバランスに優れ、また高温加熱下における溶融粘度安定性に優れた粘接着性組成物を提供することにある。

<発明の開示>

上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは、ある特定のビニル結合量を有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエン化合物とのブロック共重合体の水素添加率を特定の範囲に制御した水素添加ブロック共重合体が、ポリオレフィン系樹脂の改質に優れた効果を発揮することを見いだした。そして、該水素添加ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂よりなる組成物、あるいは粘着付与剤よりなる組成物が上記課題を効果的に解決することを見だし本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

1. (1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量V (%) が37%以上70%未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率H

(%) が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 1.25 \times V + 10$$

$$50 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が 82% 以上

である水素添加ブロック共重合体、

2. (1) 上記 1 に記載の水素添加ブロック共重合体、及び

(2) ポリオレフィン系樹脂

よりなるブロック共重合体組成物、

3. 該組成物が、(1) 成分と (2) 成分の総重量 100 重量部に対して、1 ~ 50 重量部の成分 (1) 及び 99 ~ 50 重量部の成分 (2) からなり、成分 (1) が更に下記要件を満たす、上記 2 に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5 ~ 50 重量%、

(d) メルトフローレートが 0.5 ~ 100 g/10 分、

4. 該組成物が、(1) 成分と (2) 成分の総重量 100 重量部に対して、1 ~ 95 重量部の成分 (1) 及び 99 ~ 5 重量部の成分 (2) からなり、成分 (1) が更に下記要件を満たす、上記 2 に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5 ~ 35 重量%、

(d) 数平均分子量が 3 万を超え、33 万未満、

5. 該組成物が、(1) 成分と (2) 成分の総重量 100 重量部に対して、20 ~ 95 重量部の成分 (1) 及び 80 ~ 5 重量部の成分 (2)、更に、成分 (1) 100 重量部に対して、(3) 5 ~ 300 重量部の非芳香族系ゴム軟化剤及び (4) 500 重量部以下の無機充填剤からなり、成分 (1) が更に下記要件を満たす、上記 2 に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5 ~ 50 重量%、

(d) 数平均分子量が 5 万 ~ 100 万、

6. (1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量 V (%) が 30% 以上 70% 未満であ

るブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H (%) が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$30 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が 82% 以上

である水素添加ブロック共重合体 100 重量部、及び

(2) 粘着付与剤 20～400 重量部 (成分 (1) 100 重量部に対して) よりなるブロック共重合体組成物、

7. 成分 (1) が更に下記要件を満たす、上記 6 に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5～60 重量%、

(d) ピーク分子量が 5 万～30 万、

8. 成分 (1) が、

(1-A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする 1 個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする 1 個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量 V (%) が 30% 以上 70% 未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H (%) が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$30 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が 82% 以上、

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5～60 重量%

である水素添加ブロック共重合体 20～90 重量%、

(1-B) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも 2 個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量 V (%) が 30% 以上 70% 未満

であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H (%) が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$30 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が 82% 以上

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5 ~ 60 重量%

である水素添加ブロック共重合体 80 ~ 100 重量%、

からなり、成分 (1-A) と成分 (1-B) の平均分子量が 5 万 ~ 30 万である、上記 6 に記載のブロック共重合体組成物、を提供する。

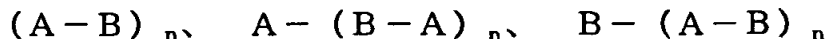
<発明を実施するための最良の形態>

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される成分 (1) の水素添加ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックを有するブロック共重合体の水素添加物である。ビニル芳香族単量体単位としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン等のアルキルスチレン、パラメトキシスチレン、ビニルナフタレン等のうちから 1 種、または 2 種以上が選ばれ、中でもスチレンが好ましい。共役ジエン化合物は 1 対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば 1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン (イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては 1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

水素添加前のブロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭 36-19286 号公報、特公昭 43-17979 号公報、特公昭 46-32415 号公報、特公昭 49-36957

号公報、特公昭 48-2423 号公報、特公昭 48-4106 号公報、特公昭 56-28925 号公報、特公昭 51-49567 号公報、特改昭 59-166518 号公報、特開昭 60-186577 号公報などに記載された方法が挙げられる。これらの方法により、ブロック共重合体は一般式



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエン化合物を主とする重合体である。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上、一般に1～5の整数である。)

あるいは一般式



(上式において、A、B、nは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、2～6官能のエポキシ基含有化合物、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ジビニルベンゼン等のポリビニル化合物などのカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。mは1以上、一般に1～10の整数である。Xに結合している分岐鎖部分のポリマー構造は同一でも異なっても良い。)で表されるブロック共重合体として得られる。尚、上記において、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックとはビニル芳香族炭化水素を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエン化合物との共重合体ブロック及び/又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示し、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとは共役ジエン化合物を50重量%を超える量で、好ましくは70重量%以上含有する共役ジエン化合物とビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び/又は共役ジエン化合物単独重合体ブロックを示す。共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体部分には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布し

ている部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は、本発明で規定する要件を満たす範囲内において、上記一般式で表されるブロック共重合体の水素添加物の任意の混合物でもよい。

本発明において、水素添加前のブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合量V (%)は、37%以上、70%未満、好ましくは40%以上、65%未満、更に好ましくは47%以上、63%未満である。ここに、ビニル結合量とは、ブロック共重合体中に1, 2-結合, 3, 4-結合及び1, 4-結合の結合様式で組み込まれている共役ジエン化合物のうち、1, 2-結合及び3, 4-結合で組み込まれているものの割合である。ビニル結合量が本発明で規定する範囲外の場合、目的とする性能のものが得られない。例えば前記の耐衝撃性樹脂組成物においては、ビニル結合量が37重量%未満では、水素添加ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂との親和性が不足し、肝要の低温耐衝撃性が悪化し、また加工性も低下してくる。一方、70重量%以上ではポリオレフィン系樹脂との親和性が過剰となり、低温耐衝撃性に加え、剛性の低い樹脂組成物となる。また、軟質性樹脂組成物においては、ビニル結合量が37重量%未満では、水素添加ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂との親和性が不足し、透明性と軟質性が悪化し、また加工性も低下してくる。一方、70重量%以上でも透明性の低い樹脂組成物となる。

また、粘着性組成物においては、水素添加前のブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合量V (%)は、30%以上、70%未満、好ましくは35%以上、68%未満、更に好ましくは40%以上、65%未満である。この範囲を超えると、粘着付与剤との親和性が不足して粘着性や相溶性が劣る。

ビニル結合量は、ビニル量調整剤としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ジアゾビスクロ [2, 2, 2] オクタン等の第3級アミンなどを

用いてブロック共重合体の製造時に調整することができる。

本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は、上記のブロック共重合体を水添すること（水素添加反応）により得られる。水添反応に使用される触媒としては、（１）Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系触媒、（２）Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型触媒、（３）Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一触媒が知られている。水添反応の具体的な方法としては、特公昭 42-8704 号公報、特公昭 43-6636 号公報、特公昭 63-4841 号公報、特公平 1-37970 号公報、特公平 1-53851 号公報、特公平 2-9041 号公報に記載された方法が挙げられ、炭化水素溶媒中で水添触媒の存在下に水素添加して、水素添加物を得ることができる。その際、ブロック共重合体の水素添加率は、反応温度、反応時間、水素供給量、触媒量等を調整することによりコントロールできる。

本発明に使用される水素添加ブロック共重合体は、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率H（％）が以下の関係式

$$V < H < 1.25 \times V + 10$$

$$50 \leq H < 80$$

好ましくは、

$$V < H < 1.25 \times V + 10$$

$$55 \leq H < 78$$

更に好ましくは、

$$V + 5 < H < 1.25 \times V + 10$$

$$55 \leq H < 78$$

を満たす必要がある。

ポリオレフィン系樹脂との組成物において、トータル水素添加率Hが水素添加前のビニル結合量V以下の場合には樹脂組成物の耐熱老化性が劣る。さらに耐衝撃性樹脂組成物においては、低温耐衝撃性と剛性のバランスが悪化し、軟

質性樹脂組成物においては、透明性が悪化する。一方、 $1.25 \times V + 10$ 以上の場合には樹脂組成物の加工性が低下する。また、トータル水素添加率 H が、 $V + 5 < H < 1.25 \times V + 10$ を満たす場合においても、 H が 80 % 以上では本発明の範囲の樹脂組成物に比較して加工性が低下する。

また、本発明において粘接着性組成物に使用される水素添加ブロック共重合体は、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H (%) が以下の関係式

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$30 \leq H < 80$$

好ましくは、

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$35 \leq H < 78$$

更に好ましくは、

$$V < H < 2 \times V + 5$$

$$35 \leq H < 78$$

を満たす必要がある。

粘接着性組成物において、トータル水素添加率 H が水素添加前のビニル結合量 V 以下の場合、又は $2 \times V + 10$ 以上の場合には、保持力と粘着性のバランスに劣るため好ましくない。また、トータル水素添加率 H が、 $V < H < 2 \times V + 10$ を満たす場合においても、80 % 以上では本発明の範囲の粘接着性組成物に比較して粘着性が低下する。

本発明では、水素添加ブロック共重合体において、水素添加前の共役ジエン中のビニル結合の水素添加率が 82 % 以上、好ましくは 85 % 以上更に好ましくは 90 % 以上であること必要である。ビニル結合の水素添加率が 82 % 未満の場合には、高温加熱下における熱安定性、熔融粘度安定性が劣るため好ましくない。ここで、ビニル結合の水素添加率とは、ブロック共重合体中に組み込まれている水素添加前の共役ジエン中のビニル結合の内、水素添加されたビニル結合の割合を云う。

なお、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下にすることが好ましい。水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等により知ることができる。

本発明に使用される水素添加ブロック共重合体におけるビニル芳香族炭化水素の含有量は好ましくは5～50重量%，更に好ましくは8～45重量%，最も好ましくは10～40重量%である。水素添加ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量がこの範囲外の場合、本発明で目的としている特性が得られない。

ポリオレフィン系樹脂との組成物において、例えば耐衝撃性樹脂組成物に用いた場合、水素添加ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素の含有量が5重量%未満の場合剛性が劣り、50重量%を越える場合には低温耐衝撃性が劣る恐れがある。また、本発明において、軟質性樹脂組成物に好適な水素添加ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量は5～35重量%，好ましくは8重量%を超え、30重量%未満、更に好ましくは10重量%を超え、25重量%未満であることが推奨される。ビニル芳香族炭化水素の含有量が5重量%以下の場合、軟質性樹脂組成物から成形したフィルムの耐ブロッキング特性が悪化し、35重量%以上では軟質性樹脂組成物としての軟質性、透明性が劣る。

また、粘着性組成物において、水素添加ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素の含有量が5重量%未満の場合保持力が劣り、60重量%を越える場合には粘着性が劣る恐れがある。

ポリオレフィン系樹脂との組成物において、例えば耐衝撃性樹脂組成物に用いた場合、水素添加ブロック共重合体のメルトフローレート（JIS K6758に準拠：230℃，2.16Kg荷重）は、好ましくは0.5～100g/10分、更に好ましくは1～80g/10分、最も好ましくは2～50g/10分である。メルトフローレートが0.5g/10分未満であると得られる組成物の成形性が劣り、また100g/10分を越えると低温耐衝撃性が低下する恐れがある。好適な水素添加ブロック共重合体の数平均分子量は、3万を

超え、33万未満、好ましくは5万を超え、25万未満、更に好ましくは7万を超え、20万未満であることが推奨される。特に、軟質性樹脂組成物に好適な水素添加ブロック共重合体の数平均分子量は、3万を超え、33万未満、好ましくは5万を超え～25万未満、更に好ましくは7万を超え、20万未満である。この範囲で、軟質性樹脂組成物の成形性と軟質性のバランスがよい。

更に、本発明において、柔軟性樹脂組成物に好適な水素添加ブロック共重合体は、数平均分子量が5万～100万、好ましくは7万～50万、更に好ましくは9万以上、33万未満であることが推奨される。数平均分子量が5万未満の場合は柔軟性樹脂組成物の強度が低下し、100万を超えると成形性が劣る。

一方、本発明において、粘接着性組成物に好適な水素添加ブロック共重合体の分子量は、GPCによる測定において、ピーク分子量が標準ポリスチレン換算で5万～30万、好ましくは6万～25万、更に好ましくは7万～20万である。粘接着性組成物においてピーク分子量が5万未満の場合粘接着性組成物の保持力が劣り、30万を超えると熔融粘度が高くなり粘接着性組成物の塗布性能等が劣るため好ましくない。

本発明の粘接着性組成物において、成分(1)の水素添加ブロック共重合体として、

(1-A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする1個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする1個の重合体ブロックを有し、しかもビニル結合量V、トータル水素添加率H、ビニル結合の水素添加率及びビニル芳香族炭化水素の含有量が上記要件を満たす水素添加ブロック共重合体20～90重量%、好ましくは25～80重量%

(1-B) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、しかもビニル結合量V、トータル水素添加率H、ビニル結合の水素添加率及びビニル芳香族炭化水素の含有量が上記要件を満たす水素添加ブロック共重合体80～10重量%、好ましくは75～20重量%

から成る水素添加ブロック共重合体を使用することが、保持力、粘着性及び溶

融粘度のバランスが高度に優れた粘接着性組成物を得る上で推奨される。

これらの水素添加ブロック共重合体の分子量（GPCによる測定において、標準ポリスチレン換算でのピーク分子量）は、成分（1-A）が3万～15万、好ましくは4万～14万、更に好ましくは5万～13万であり、成分（1-B）が10万～30万、好ましくは12万～28万、更に好ましくは14万～26万であることが、粘接着性組成物においては保持力と粘着性のバランス及び溶融粘度の点でとりわけ好ましい。尚、成分（1-A）と成分（1-B）の平均分子量は、上記成分（1）の水素添加ブロック共重合体の分子量の部分で説明した範囲の分子量に設定する必要がある。

本発明において、成分（1-A）および成分（1-B）からなる水素添加ブロック共重合体は、例えば不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させ、次いで、ブタジエンを重合させ、さらに場合によりこれらの操作を繰り返す方法により得られたスチレンブタジエンブロックコポリマーの分子量の異なる2種類のブロック共重合体を別々に重合して、混合させる事により得られる。その際、分子量は有機リチウム化合物量を制御することにより調整される。組成物（A）の混合方法は、重合反応終了後、水、アルコール、酸などを添加して活性種を失活させた各成分の重合溶液を所定の組成でブレンドした後、例えばスチームストリッピングなどを行って重合溶媒を分離した後、乾燥することにより得ることができる。また個別に重合溶媒を分離、乾燥して得られたポリマーをロール等でブレンドして得ることもできる。

また、成分（1-A）および成分（1-B）からなる水素添加ブロック共重合体は、上記とは別の手法によっても得ることができる。即ち、上記と同様な手法で、成分（1-A）を重合した後、重合系内に適当なカップリング剤を有機リチウム化合物に対して、所定量添加することにより得られる共重合体生成物を成分（1-B）とし、同一反応系内で所期の組成物を得る。この手法を用いると、成分（1-B）のピーク分子量は成分（1-A）のピーク分子量の整数倍であり、成分（1-A）と成分（1-B）のモノアルケニル芳香族化合物

含有量は同じになり構造が限定されるが、上記の方法に比べ工業的に有利である。

カップリング剤としては、好ましくは2官能性カップリング剤が使用される。そのようなものとしては、例えばジクロルジメチルシラン、フェニルメチルジクロロシランのようなハロゲン化ケイ素化合物、ジメチルジメトキシシランのようなアルコキシケイ素化合物、ジクロルジメチルスズのようなスズ化合物、安息香酸メチルのようなエステル化合物、ジビニルベンゼンなどのようなビニルアレン類、そして2官能性のエポキシ化合物などがある。

本発明のブロック共重合体組成物においては、成分(1)の水素添加ブロック共重合体として水素添加前のビニル含有量Vが異なるもの、トータル水素添加率Hが異なるもの、メルトフローが異なるもの、ビニル芳香族炭化水素の含有量が異なるもの、ポリマー構造が異なるものをそれぞれ2種以上使用しても良い。本発明で規定する要件を満足する水素添加ブロック共重合体を2種以上使用することにより、諸物性のバランスを更に改善することができる。また、本発明で用いる水素添加ブロック共重合体は、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、スズから選ばれる極性基含有官能基が重合体に結合した変性重合体や不飽和カルボン酸またはその誘導体との付加反応により変性させ、官能基を含有したものを一部、または全部用いてもかまわない。

上記のようにして得られた水素添加ブロック共重合体の溶液から、通常の方法で脱溶剤することにより、本発明の水素添加ブロック共重合体を得ることができる。必要に応じ、金属塩類を脱灰する工程において使用することができる。また、必要に応じ、反応停止剤、酸化防止剤、中和剤、界面活性剤等を用いてもよい。

本発明に使用される成分(2)のポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、炭素数3~12の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等から選ばれる1種もしくは2種以上の単体を重合して得られる樹脂であれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、

ポリブテン、エチレンーブテン共重合体、エチレンーオクテン共重合体などがあげられる。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。(2)成分はこれらの混合物でもよい。また、 α -オレフィンの2種又は3種以上の共重合体ゴム、又は α -オレフィンと他のモノマーとの共重合体等のオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有していてもよい。これら共重合体ゴムとしては、エチレンープロピレン共重合体ゴム(EPR)、エチレンーブテン共重合体ゴム(EBR)、エチレンーオクテン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム(EPDM)等が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂のなかでも、ホモ又はブロックのポリプロピレンが好ましく、特にシンジオタクティックポリプロピレンホモポリマー、DSCによる結晶融解ピーク温度が155℃以上のプロピレンーエチレンブロックブロック樹脂を用いると、得られる組成物の耐熱性が高くなる。

また、本発明におけるポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート(JISK 6758に準拠: 230℃, 2.16Kg荷重)は0.1~150g/10分の範囲にあることが望ましい。ポリオレフィン系樹脂の重合方法は従来公知の方法いずれでもよく、遷移重合、ラジカル重合、イオン重合等があげられる。

本発明の水素添加ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂との組成物において、(1)水素添加ブロック共重合体の割合は1~95重量部、好ましくは3~90重量部、更に好ましくは5~85重量部であり、(2)ポリオレフィン系樹脂の割合は99~5重量部、好ましくは97~10重量部、更に好ましくは95~15重量部である。ポリオレフィン系樹脂及び水素添加ブロック共重合体の割合がこの範囲外では、本発明が目的とする性能が得られない。

本発明において、耐衝撃性樹脂組成物に好適な配合割合は、(1)ポリオレフィン系樹脂が99~50重量部、好ましくは97~60重量部、更に好ましくは95~65重量部であり、(2)水素添加ブロック共重合体が1~50重量部、好ましくは3~40重量部、更に好ましくは5~35重量部であることが推奨される。水素添加ブロック共重合体の割合が1重量部未満であると衝撃強度が

低いものとなり、50重量部を越えると剛性が悪化する。

また、本発明において、軟質性樹脂組成物に好適な配合割合は、(1)ポリオレフィン系樹脂が99～5重量部、好ましくは95～10重量部、更に好ましくは90～15重量部であり、(2)水素添加ブロック共重合体が1～95重量部、好ましくは5～90重量部、更に好ましくは10～85重量部であることが推奨される。水素添加ブロック共重合体の割合が1重量部未満であると軟質性樹脂組成物の軟質性に劣り、95重量部を越えると軟質性樹脂組成物から成形したフィルムの耐ブロッキング特性が悪化する。

更に、本発明において、柔軟性樹脂組成物に好適な配合割合は、(1)水素添加ブロック共重合体が20～95重量部、好ましくは40～90重量部、更に好ましくは50～85重量部であり、(2)ポリオレフィン系樹脂が80～5重量部、好ましくは60～10重量部、更に好ましくは50～15重量部であることが推奨される。水素添加ブロック共重合体の割合が20重量部未満であると柔軟性樹脂組成物の柔軟性に劣り、95重量部を越えると硬さや剛性が低下する。

本発明において、柔軟性樹脂組成物を得る場合には、非芳香族系ゴム軟化剤を前記(1)の水素添加ブロック共重合体100重量部に対して5～300重量部、好ましくは10～200重量部、更に好ましくは15～150重量部割合する事が推奨される。非芳香族系ゴム軟化剤の配合量が5重量部未満の場合は柔軟性樹脂組成物の柔軟性に劣り、300重量部を超えると機械的強度が低下する。非芳香族系ゴム軟化剤としては、例えば鉱物油系軟化剤で一般にパラフィン系或いはナフテン系オイルとよばれるものがあげられるが、なかでもパラフィン系オイルが反撥弾性、耐熱安定性の点で好ましい。

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、樹脂の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、

ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

本発明における耐衝撃性樹脂組成物において無機充填剤の使用量は、耐衝撃性と剛性のバランスからその添加量は、ポリオレフィン系樹脂及び水素添加ブロック共重合体の合計量 100 重量部に対し、50 重量部以下、好ましくは 5～40 重量部が推奨される。また、柔軟性樹脂組成物における無機充填剤の使用量は、水素添加ブロック共重合体 100 重量部に対して、500 重量部以下、好ましくは 10～300 重量部、更に好ましくは 30～200 重量部であることが、柔軟性、機械的強度及び成形加工性の点で推奨される。

次に本発明に使用される成分(2)の粘着付与剤は、種類は特に限定はなく、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン-フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂などの公知の粘着付与性樹脂が挙げられ、これらの粘着付与剤は 2 種類以上混合使用も可能である。粘着付与剤の具体例としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)に記載されたものが使用できる。粘着付与剤の使用量としては、成分(1)成分 100 重量部に対して 20～400 重量部の範囲で使用され、好ましくは 50～350 重量部の範囲で使用される。その使用量が 20 重量部未満では、粘接着性組成物の粘着性を付与しにくく、また、400 重量部を超えると粘接着性組成物の保持力の低下を起し、いずれの場合も粘接着性特性を損ねる傾向を生じる。

また本発明において、粘接着性組成物には公知のナフテン系、パラフィン系のプロセスオイル及びこれらの混合オイルを軟化剤として使用することが出来る。軟化剤を添加することにより、粘接着性組成物の粘度が低下するので加工

性が向上するとともに、粘着性が向上する。これらの軟化剤の使用量は成分(1) 100重量部に対して0~200重量部の範囲で使用される。200重量部を超えると接着剤組成物の保持力を著しく損ねる傾向を生じる。

本発明の樹脂組成物あるいは粘接着性組成物に使用される好適な安定剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-tert-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ベンチルフェニル)]アクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトール-テトラキス(β-ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどのリン系酸化防止剤などを挙げることができる。また、光安定剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、あるいはヒンダードアミン系光安定剤などを挙げることができる。

本発明の樹脂組成物あるいは粘接着性組成物には、必要により、ベンガラ、二酸化チタンなどの顔料；パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、などのワックス類；無定形ポリオレフィン又

は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、クロロブレンゴム、アクリルゴム、イソブレンーイソブチレンゴム、ポリベンテナマーゴム、及び、本発明以外のスチレンーイソブレン系ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による溶融混合法が生産性、良混練性の点から好ましい。

また、本発明の粘接着性組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、公知の混合機、ニーダーなどを用い、加熱下で均一混合する方法で調整される。

<実施例>

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

1. ポリオレフィン系樹脂組成物

(I) 使用する成分とその作成

(1) ブロック共重合体

*ブロック共重合体の分析

ブロック共重合体の分析は、下記の方法に従った。

1) スチレン含量

赤外分光光度計（日本分光社製，FT/IR-410）を用いて測定した。

2) ビニル量

赤外分光光度（日本分光社製，FT/IR-410）を用いて測定し、ハンプトン法により算出した。

3) 分子量

GPC〔装置は、ウォーターズ製であり、カラムは、デュボン製のZORB AX PSM1000-Sを2本とPSM60-Sの計3本の組合せである。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた数平均分子量である。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比（クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求める）から求めた平均分子量をいう。

4) 水素添加率Hとビニル結合の水素添加率

水素添加率Hとビニル結合の水素添加率は、核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

*ブロック共重合体の調整

ポリオレフィン系樹脂組成物に使用する水素添加ブロック共重合体は、下記の方法で作成した。

① 攪拌機及びジャケット付きの内容量100Lのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン80重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて1時間、さらにスチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて1時間重合した。

得られたブロック共重合体溶液の一部をサンプリングし、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100重量部に対して0.3重量部添加し、その後溶媒を加熱除去した（得られた共重合体をポリマー1とする）。ポリマー1は、スチレン含量が20重量%、ポリブタジエン部の1,2ビニル結合量が50重量%であった。

次に、残りのブロック共重合体溶液を用いて、ジーポートリスビス（1-シクロペンタジェニル）チタニウムとn-ブチルリチウムを水添触媒として、温

度 70℃で水素添加を行い、一部の重合体溶液をサンプリングしてポリマー 2 を得た。ポリマー 2 は、ブタジエンに基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H（以後、水素添加率 H と言う）が 40%、メルトフロー 90 g/10 分であった。また、水素添加率 H は、供給する水素ガス量を流量計で測定し、目標水添率を達成した時点でガスの供給を止めることでコントロールした。残りの重合体溶液は、再度水素添加を行い、ポリマー 3、ポリマー 4 の共重合体溶液を得た。ポリマー 3 は、水素添加率 H 65%、メルトフロー 40 g/10 分であった。またポリマー 4 は、水素添加率 H 97%、メルトフロー 12 g/10 分であった。

各共重合体溶液は、ポリマー 1 と同様に安定剤添加後に溶媒を加熱除去し、ポリマー 2、3 及び 4 を作成した。各サンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

また、表 1 には、各ポリマーのビニル結合の水素添加率を記載した。

② n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンの添加量を変えた以外は、①と同様の方法で重合を行い、ブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体溶液を用いて、①と同様に水素添加を行い、ポリマー 5～7 を作成した。このサンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

③ テトラメチルエチレンジアミンの添加量を増加し、重合温度を 20℃で行う以外は、①と同様の方法で重合を行い、スチレン含量が 20 重量%、ポリブタジエン部の 1, 2 ビニル結合量が 85 重量%のブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体溶液を用いて、①と同様に水素添加を行い、ポリマー 8 を作成した。このサンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

④ スチレンの投入量及びブタジエンの投入量、n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンの添加量を変えた以外は、①と同様の方法によりブロック共重合体を得た。得られた各ブロック共重合体は、①と同様に水素添加を行い、ポリマー 9～11 を作成した。各サンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

⑤ 攪拌機及びジャケット付きの内容量 100 L のオートクレーブを洗浄、乾

燥，窒素置換し，予め精製したブタジエン 10 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加え、次いで *n*-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加して 70℃で 1 時間重合した後，予め精製したスチレン 17.5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。1 時間重合した後，予め精製したブタジエン 55 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合し，その後さらにスチレン 17.5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合した。

その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 12 を作成した。得られたサンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

⑥ *n*-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンの添加量を変えた以外は，⑤と同様の方法によりブロック共重合体を得た。その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 13、14 を作成した。得られたサンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

⑦ 攪拌機及びジャケット付きの容量 100 L のオートクレーブを洗浄，乾燥，窒素置換し，予め精製したスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。次いで *n*-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し，70℃で 1 時間重合した後，予め精製したイソブレン 70 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間，さらに 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合した。

次に、このブロック共重合体溶液を用いて，ジ-*p*-トリスビス（1-シクロペンタジェニル）チタニウムとジブチルマグネシウムを水添触媒として，温度 70℃で水素添加を行い，ポリマー 15 を得た。得られたサンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

⑧ 攪拌機及びジャケット付きの容量 100 L のオートクレーブを洗浄，乾燥，窒素置換し，予め精製したスチレン 6.5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。次いで *n*-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加して 70℃で 1 時間重合した後，予め精製したブタジエン 87 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合し，その後さらにスチレン 6.5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合した。

その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 16 とポリマー 17 を作成した。得られたサンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

⑨ n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンの添加量を変えた以外は、⑧と同様の方法によりブロック共重合体を得た。その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 18、19 を作成した。得られたサンプルのポリマー構造を表 1 に示した。

(2) ポリオレフィン系樹脂

(2-1) 市販ポリプロピレン樹脂：MK 7 1 1 (モンテルエスディーケイサンライズ (株) 製) <ブロック PP>

(2-2) 市販ポリプロピレン樹脂：PC 6 0 0 S (モンテルエスディーケイサンライズ (株) 製) <ホモ PP>

(2-3) 市販高密度ポリエチレン樹脂：サンテック J 3 0 1 (旭化成 (株) 製)

(3) タルク：マイクロエース P-4 (日本タルク (社) 製)

(II) 樹脂組成物の調製と物性測定

<耐衝撃性樹脂組成物>

各成分 (1)、成分 (2) 及び成分 (3) を表 2 に示した割合で配合し、30 mm の 2 軸押出機を用いて 220℃ の温度で熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを 220℃ で射出成形し、下記 1) ~ 5) の各種特性を測定した。

尚、実施例及び比較例に示した物性の測定規格、試験法は以下の通りである。

1) 加工性：JIS K 6 7 5 8 に準拠して、樹脂組成物のペレットのメルトフロー (230℃ / 2.16 Kg 荷重) を測定し、その指標とした。

2) 剛性：ASTM D 7 9 0 に準拠して、射出成形試験片の曲げ試験を行い、曲げ弾性率を測定した。

3) 耐衝撃性：JIS K 7 1 1 0 に準拠し、-30℃ におけるアイゾット衝撃強度 (ノッチ付き) を測定した。

4) 引張伸び：ASTM D 6 3 8 に準拠して、射出成形試験片の引張破断点

伸度を測定した。引張速度は、20 mm/分であった。

5) 耐熱老化性：樹脂組成物の射出成形試験片を135℃の温度下で200時間状態調節した。その後、4)と同様に引張破断点伸度を測定し、未状態調節サンプルの伸度に対する保持率を求めた。保持率が高い程、耐熱老化性が優れると判断した。

以下の実施例1～4及び比較例1～11の結果を表-2に示した。

実施例1～4及び比較例1～11

表-2に実施例1及び比較例1～7として、成分(1)の水素添加ブロック共重合体10重量部、成分(2)として(2-1)のポリプロピレン80重量部、タルク10重量部を配合した樹脂組成物の物性を示した。また、同表に実施例2～4及び比較例8～11として、成分(1)の水素添加ブロック共重合体15重量部、成分(2)として(2-1)のポリプロピレン65重量部、タルク20重量部を配合した樹脂組成物の物性を示した。

本発明の樹脂組成物は、低温耐衝撃性、成形加工性(流動性)、耐熱老化性、剛性の点でバランスに優れた組成物であることが分かる。

実施例5

成分(1)としてポリマー3の水素添加ブロック共重合体10重量部、成分(2)として(2-3)の高密度ポリエチレン樹脂90重量部を配合した熱可塑性樹脂組成物の物性を作成した。得られた樹脂組成物は、低温耐衝撃性、成形加工性(流動性)、耐熱老化性、剛性の点でバランスに優れた組成物であった。

<軟質性樹脂組成物>

各成分(1)、成分(2-2)を表-3に示した割合で配合し、30 mm単軸シート押出機を用いて230℃の温度で熔融混練を行い、シート化した。得られたシート(80 μm)を用い、下記1)～3)の各種特性を測定した。

尚、実施例及び比較例に示した物性の測定規格、試験法は以下の通りである。

1) 加工性：JIS K6758に準拠して、樹脂組成物のシートのメルトフ

ローレート（230℃／2.16Kg荷重）を測定した。数値が大きい程，加工性が良いと判断した。

2) 軟質性：JIS K7127に準拠して、引張り速度2mm／分で引張試験を行った。シートを幅20mm×長さ200mmの形状に切り出し、300%伸び時の引張弾性率をM300%として測定した。数値が小さい程，軟質性に優れると判断した。

3) 透明性：JIS K7105に準拠して、ヘーズメーター（日本電色製）を用いてヘーズを測定した。数値が小さい程，透明性に優れると判断した。
以下の実施例6及び比較例12～15の結果を表-3に示した。

実施例6及び比較例12～15

表-3に実施例6及び比較例13～15として、成分(1)の水素添加ブロック共重合体20重量部，成分(2)として(2-2)のポリプロピレン80重量部を配合した熱可塑性樹脂組成物の物性を示した。また，比較例12として，(2-2)のポリプロピレン100重量%の物性を示した。

本発明の樹脂組成物は、軟質性，透明性，成形加工性（流動性）に優れた組成物であることが分かる。

2. 粘接着性組成物

(I) 使用する成分とその作成

(1) ブロック共重合体

*ブロック共重合体の分析

ブロック共重合体の分析は，下記の方法に従った。

1) スチレン含量： 紫外線分光光度計（日立UV200）を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

2) ピーク分子量及び組成比： GPC〔装置は、ウォーターズ製であり、カラムは、デュボン製のZORBAX PSM1000-Sを2本とPSM60-Sの計3本の組合せである。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。ピーク分子量は、クロマトグラムのピークの分子量

を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた。又、成分（1）が成分（1-A）と成分（1-B）から成る場合の組成比は、クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求めた。

3) ビニル結合及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

*ブロック共重合体の調製

粘接着性組成物に使用する水素添加ブロック共重合体は、下記の方法で作成した。

① 攪拌機及びジャケット付きの内容量100Lのオートクレーブを洗浄，乾燥，窒素置換し，予め精製したスチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し，70℃で1時間重合した後，予め精製したブタジエン80重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて1時間，さらにスチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて1時間重合した。

得られたブロック共重合体溶液の一部をサンプリングし，オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100重量部に対して0.3重量部添加し，その後溶媒を加熱除去した（得られた共重合体をポリマー20とする）。ポリマー20は，スチレン含量が20重量%，ポリブタジエン部の1，2ビニル結合量が50重量%、分子量が10.5万であった。

次に，残りのブロック共重合体溶液を用いて，ジーp-トリスビス（1-シクロペンタジェニル）チタニウムとn-ブチルリチウムを水添触媒として，温度70℃で水素添加を行い，一部の重合体溶液をサンプリングしてポリマー21を得た。ポリマー21は，ブタジエンに基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率H（以後、水素添加率Hと言う）が40%、ビニル結合の水素添加率が73%であった。尚，水素添加率Hは，供給する水素ガス量を流量計で測定し，目標水添率を達成した時点でガスの供給を止めることでコントロールした。

残りの重合体溶液は、再度水素添加を行い、ポリマー 22～24 の共重合体溶液を得た。

各共重合体溶液は、ポリマー 20 と同様に安定剤添加後に溶媒を加熱除去した。各サンプルの特性を表 4 に示した。

② n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンの添加量を変えた以外は、①と同様の方法で重合を行い、スチレン含量が 20 重量％、ポリブタジエン部の 1, 2 ビニル結合量が 14 重量％のブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体溶液を用いて、①と同様に水素添加を行い、ポリマー 25 を作成した。このサンプルの特性を表 4 に示した。

③ テトラメチルエチレンジアミンの添加量を増加し、重合温度を 20℃で行う以外は、①と同様の方法で重合を行い、スチレン含量が 20 重量％、ポリブタジエン部の 1, 2 ビニル結合量が 85 重量％のブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体溶液を用いて、①と同様に水素添加を行い、ポリマー 26 を作成した。このサンプルの特性を表 4 に示した。

④ スチレンの投入量及びブタジエンの投入量、n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンの添加量を変えた以外は、①と同様の方法によりブロック共重合体を得た。得られた各ブロック共重合体は、①と同様に水素添加を行い、ポリマー 27～29 を作成した。各サンプルの特性を表 4 に示した。

⑤ 攪拌機及びジャケット付きの内容量 100 L のオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したブタジエン 10 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加え、次いで n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加して 70℃で 1 時間重合した後、予め精製したスチレン 17.5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。1 時間重合した後、予め精製したブタジエン 55 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合し、その後さらにスチレン 17.5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合した。

その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 30 を作成した。得られたサンプルの特性を表 4 に示した。

⑥ n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンの添加量を変えた以

外は、⑤と同様の方法によりブロック共重合体を得た。その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 3 1、3 2 を作成した。得られたサンプルの特性を表-4 に示した。

⑦ 攪拌機及びジャケット付きの内容量 1 0 0 L のオートクレーブを洗浄，乾燥，窒素置換し，予め精製したスチレン 3 0 重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。次いで *n*-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し，7 0 °C で 1 時間重合した後，予め精製したブタジエン 7 0 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合した。その後、カップリング剤としてフェニルメチルジクロロシランを添加してカップリングさせ、カップリングしたポリマーとカップリングしていないポリマーとの混合物を得た。

その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 3 3、3 4 を作成した。得られたサンプルの特性を表-4 に示した。

⑧ 攪拌機及びジャケット付きの内容量 1 0 0 L のオートクレーブを洗浄，乾燥，窒素置換し，予め精製したスチレン 3 5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を投入した。次いで *n*-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し，7 0 °C で 1 時間重合した後，予め精製したブタジエン 6 5 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 時間重合した。その後、カップリング剤として四塩化シリカを添加してカップリングさせ、カップリングしたポリマーとカップリングしていないポリマーとの混合物を得た。

その後、①と同様に水素添加を行いポリマー 3 5、3 6 を作成した。得られたサンプルの特性を表-4 に示した。

⑨ 特公平 5 - 6 9 8 7 4 号公報に開示された方法により、該公報の実施例 3 に記載された特定水添化ブロック共重合体（ポリマー 3 7）を得た。ポリマー 3 7 のスチレン含量は 2 0 重量%、ポリブタジエン部の 1，2 ビニル結合量は 3 5 重量%、水素添加率 *H* は 4 5 %、ビニル結合の水素添加率が 8 0 % であった。

⑩ 攪拌機及びジャケット付きの内容量 1 0 0 L のオートクレーブを洗浄，乾燥，窒素置換し，予め精製したスチレン 1 5 重量部を含むシクロヘキサン溶液

を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したイソブレン80重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて1時間、さらにスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて1時間重合した。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が30重量%ポリイソブレン部のビニル結合総量が40重量%であった。

次に、このブロック共重合体溶液を用いて、ジーp-トリスビス(1-シクロペンタジェニル)チタニウムとジブチルマグネシウムを水添触媒として、温度70℃で水素添加を行い、ポリマー38を得た。ポリマー38は、水素添加率Hが55%、ビニル結合の水素添加率が95%、分子量が12万であった。

(2) 粘着付与剤

(2-1) 市販脂環族系石油樹脂：アルコンM100（荒川化学（社）製）

(2-2) 市販脂肪族系石油樹脂：エスコレッツ1310（エッソ化学（株）製）

(3) パラフィン系プロセス油：PW-90（出光興産（株）製）

(II) 粘接着性組成物の物性測定

実施例及び比較例に示した粘接着性組成物の測定規格、試験法は以下の通りである。

1) 溶融粘度

粘接着性組成物を、ブルックフィールド型粘度計を使用して、160℃における溶融粘度を測定した。

2) 軟化点

JIS-K2207に準じ、規定の環に試料を充填し、水中で水平に支え、試料の中央に3.5gの球を置き、液温を5℃/minの速さで上昇させたとき、球の重さで試料が環台の底板に触れたときの温度を測定した。

3) 溶融粘度変化率

ブルックフィールド型粘度計を使用して、180℃における混練直後の粘接着性組成物の溶融粘度を η_0 とし、粘接着性組成物を180℃の温度雰囲気下に48時間放置後の180℃の溶融粘度を η_1 としたとき、以下の溶融粘度変

化率を求め、熱安定性の尺度とした。

$$\text{溶融粘度変化率 (\%)} = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} \times 100$$

次に、粘接着性組成物を溶融状態に取り出し、アプリケーションでポリエステルフィルムに厚さ 50 マイクロメートルになるようにコーティングし、粘着テープサンプルを作成し、粘接着特性を以下の方法で測定した。

4) ループタック

250 mm 長 × 15 mm 幅のループ状の試料を用い、被着体として、ステンレス板を使用して接触面積 15 mm × 50 mm、接着時間：3 sec、接着及び引き剥がし速度：500 mm/min で測定した。

5) 粘着力

25 mm 幅の試料をステンレス板に張り付け、引き剥がし速度 300 mm/min で 180 度剥離力を測定した。

6) 保持力

保持力は、JIS Z-1524 に準じて、ステンレス板に 25 mm × 25 mm の面積が接するように粘着テープを貼り付け、60℃において 1 kg の荷重を与えて粘着テープがずれ落ちるまでの時間を測定した。

以下の実施例 7～17 及び比較例 16～26 の結果を表 5 に示した。

実施例 7～14 及び比較例 16～24

成分 (1) のブロック共重合体 100 重量部に対して、成分 (2) の粘着付与剤として (2-1) を 250 重量部、軟化剤としてパラフィン系プロセス油 PW-90 を 60 重量部の配合比で配合して、180℃×2 時間、1 リットルの攪拌機付き容器で溶融混練しホットメルト型粘接着性組成物を得た。尚、各粘接着性組成物には、ブロック共重合体 100 重量部に対して、安定剤として 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenylacrylate を 1 重量部配合した。各粘接着性組成物の物

性測定結果を表－５に示した。

表－５から明らかなように、本発明で規定する範囲の粘接着性組成物は良好な溶融粘度、軟化点、ループタック、粘着力及び保持力を示し、溶融粘度変化率も小さくバランスのとれた粘接着特性を有することが分かる。

実施例 １５～１７及び比較例 ２５，２６

実施例 ７において、粘着付与剤及び軟化剤の配合量を変える以外は実施例 ７と同様の方法で粘接着性組成物を作成し、その粘接着特性を表－５に示した。

実施例 １８～２１

成分（２）の粘着付与剤として（２-２）のエスコレッツ １３１０を使用する以外は実施例 ７と同様の方法で粘接着性組成物を作成し、その粘接着特性を表－６に示した。

比較例 ２７

ブロック共重合体としてポリマー ３７を使用する以外は実施例 ７と同様の方法で粘接着性組成物を作成した。得られた粘接着性組成物は、ポリマー ３７のビニル結合の水素添加率が本発明で規定する要件を満たさないため、溶融粘度変化率が実施例 ７や実施例 ９に比較して大きく、高温下における長期保存安定性に劣るものであった。

実施例 ２２

ブロック共重合体としてポリマー ３８を使用する以外は実施例 １８と同様の方法で粘接着性組成物を作成した。得られた粘接着性組成物は良好な溶融粘度、軟化点、ループタック、粘着力及び保持力を示し、溶融粘度変化率も小さくバランスのとれた粘接着特性を有していた。

表-1 実施例／比較例サンプル一覧表

| サンプル番号 | スチレン含量 (重量%) | 共役ジエン中ビニル結合量V (%) | 分子量 (万) | 水素添加率H (%) | ビニル結合 水添率(%) | メルトフロー (g/10分) |
|---------|-----------------|----------------------|------------|---------------|-----------------|-------------------|
| ポリマー-1 | 20 | 50 | 8.9 | 0 | 0 | 120 |
| ポリマー-2 | 20 | 50 | 8.9 | 40 | 73 | 90 |
| ポリマー-3 | 20 | 50 | 8.9 | 65 | 98 | 40 |
| ポリマー-4 | 20 | 50 | 8.9 | 97 | 100 | 12 |
| ポリマー-5 | 20 | 20 | 8.7 | 50 | 99 | 20 |
| ポリマー-6 | 20 | 38 | 9.1 | 80 | 99 | 8.5 |
| ポリマー-7 | 20 | 65 | 10.7 | 60 | 80 | 18 |
| ポリマー-8 | 20 | 85 | 12.3 | 60 | 67 | 25 |
| ポリマー-9 | 30 | 45 | 9.3 | 61 | 96 | 20 |
| ポリマー-10 | 0 | 45 | 12.8 | 62 | 97 | 17 |
| ポリマー-11 | 70 | 45 | 7.1 | 60 | 95 | 15 |
| ポリマー-12 | 35 | 60 | 8.1 | 75 | 96 | 22 |
| ポリマー-13 | 35 | 60 | 16.2 | 75 | 95 | 0.3 |
| ポリマー-14 | 35 | 60 | 4.7 | 75 | 95 | 150 |
| ポリマー-15 | 30 | 50 | 8.6 | 70 | 98 | 30 |
| ポリマー-16 | 13 | 62 | 15.4 | 75 | 98 | 11 |
| ポリマー-17 | 13 | 62 | 15.4 | 98 | 100 | 3.8 |
| ポリマー-18 | 13 | 65 | 15 | 55 | 70 | 32 |
| ポリマー-19 | 13 | 38 | 14.8 | 70 | 96 | 0.8 |

表-2 熱可塑性樹脂組成物の物性

| | 配合量(重量%) | | 成分(1) の種類 | メルトフロー (g/10分) | 曲げ弾性率 Mpa | Izod(-30°C) J/m | 引張破断点伸度 (%) | 耐熱老化性 保持率(%) |
|--------|----------|---------|--------------|-------------------|--------------|--------------------|----------------|-----------------|
| | 成分(1) | 成分(2-1) | | | | | | |
| 実施例 1 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-3 | 31 | 1800 | 47 | 80 | 60 |
| 比較例 1 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-1 | 35 | 1500 | 38 | 30 | 15 |
| 比較例 2 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-2 | 33 | 1600 | 45 | 60 | 40 |
| 比較例 3 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-4 | 27 | 1800 | 38 | 60 | 70 |
| 比較例 4 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-5 | 29 | 1700 | 37 | 40 | 60 |
| 比較例 5 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-6 | 25 | 1800 | 39 | 40 | 60 |
| 比較例 6 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-7 | 28 | 1650 | 40 | 50 | 50 |
| 比較例 7 | 11.1 | 88.9 | ポリマー-8 | 29 | 1650 | 36 | 50 | 40 |
| | | | | | | | | |
| 実施例 2 | 18.7 | 81.3 | ポリマー-9 | 26 | 1550 | 60 | 90 | 55 |
| 比較例 8 | 18.7 | 81.3 | ポリマー-10 | 25 | 1100 | 40 | 40 | 35 |
| 比較例 9 | 18.7 | 81.3 | ポリマー-11 | 24 | 1800 | 32 | 40 | 50 |
| | | | | | | | | |
| 実施例 3 | 18.7 | 81.3 | ポリマー-12 | 27 | 1950 | 51 | 100 | 65 |
| 比較例 10 | 18.7 | 81.3 | ポリマー-13 | 12 | 1650 | 42 | 70 | 60 |
| 比較例 11 | 18.7 | 81.3 | ポリマー-14 | 33 | 1800 | 37 | 60 | 60 |
| | | | | | | | | |
| 実施例 4 | 18.7 | 81.3 | ポリマー-15 | 28 | 1550 | 55 | 80 | 55 |

(注1) 熱可塑性樹脂組成物の配合組成

実施例1及び比較例1～7: 成分(1)/成分(2-1:MK711)/タルク=10/80/10
 実施例2～4及び比較例8～11: 成分(1)/成分(2-1:MK711)/タルク=15/65/20

表-3 熱可塑性樹脂組成物の物性

| | 配合量(重量%) | | 成分(1) の種類 | メルトフロー (g/10分) | M300% (Kg/cm ² f) | ヘーズ (%) |
|--------|----------|---------|--------------|-------------------|---------------------------------|------------|
| | 成分(1) | 成分(2-2) | | | | |
| 実施例 6 | 20 | 80 | ポリマー-16 | 7.4 | 135 | 6 |
| 比較例 12 | 0 | 100 | — | 7 | 175 | 13 |
| 比較例 13 | 20 | 80 | ポリマー-17 | 6.4 | 135 | 13 |
| 比較例 14 | 20 | 80 | ポリマー-18 | 8.2 | 140 | 15 |
| 比較例 15 | 20 | 80 | ポリマー-19 | 5.8 | 150 | 24 |

(注1)熱可塑性樹脂組成物の配合組成
実施例6及び比較例13~15:成分(1)/成分(2-2:PC600S)=20/80
比較例12:成分(2-2:PC600S)=100

表-4 実施例／比較例サンプル一覧表

| サンプル番号 | スチレン含量 (重量%) | 共役ジエン中ビニル結含量V (%) | 水素添加率H (%) | ビニル結合 水添率(%) | ピーク分子 量(万) | |
|--------|-----------------|----------------------|---------------|-----------------|---------------|--------------------|
| ポリマ-20 | 20 | 50 | 0 | 0 | 10.5 | |
| ポリマ-21 | 20 | 50 | 40 | 73 | 10.5 | |
| ポリマ-22 | 20 | 50 | 60 | 97 | 10.5 | |
| ポリマ-23 | 20 | 50 | 70 | 99 | 10.5 | |
| ポリマ-24 | 20 | 50 | 93 | 100 | 10.5 | |
| ポリマ-25 | 20 | 14 | 55 | 94 | 10 | |
| ポリマ-26 | 20 | 85 | 60 | 67 | 10.5 | |
| ポリマ-27 | 30 | 36 | 46 | 98 | 9 | |
| ポリマ-28 | 0 | 36 | 46 | 98 | 9 | |
| ポリマ-29 | 70 | 36 | 46 | 97 | 9 | |
| ポリマ-30 | 35 | 65 | 75 | 96 | 15 | |
| ポリマ-31 | 35 | 65 | 73 | 95 | 3 | |
| ポリマ-32 | 35 | 65 | 75 | 95 | 35 | |
| サンプル番号 | スチレン含量 (重量%) | 共役ジエン中ビニル結含量V (%) | 水素添加率H (%) | ビニル結合 水添率(%) | ピーク分子 量(万) | (1-A)/(1-B) 比 率 |
| ポリマ-33 | 30 | 40 | 45 | 95 | 6.9/13.1 | 70/30 |
| ポリマ-34 | 30 | 40 | 70 | 97 | 6.9/13.1 | 70/30 |
| ポリマ-35 | 35 | 50 | 55 | 96 | 6.0/19.5 | 50/50 |
| ポリマ-36 | 35 | 50 | 65 | 98 | 6.0/19.6 | 50/50 |

表-5 粘接着性組成物の特性

| | 配合量(重量%) | | | 成分(1) の種類 | 溶融粘度 (cP.at.160°C) | 軟化点 (°C) | ルーブタック (gf) | 粘着力 (gf/10mm) | 保持力 (分) | 溶融粘度 変化率(%) |
|-------|----------|---------|-------|--------------|-----------------------|-------------|----------------|------------------|------------|----------------|
| | 成分(1) | 成分(2-1) | 成分(3) | | | | | | | |
| 実施例 7 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-22 | 3,200 | 79.0 | 1,580 | 1,580 | 4.3 | -23 |
| 実施例 8 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-23 | 5,120 | 84.3 | 1,560 | 1,560 | 4.7 | -25 |
| 比較例16 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-20 | 19,300 | *1 | 1,940 | 1,940 | 1.9 | *1 |
| 比較例17 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-21 | 3,500 | 77.5 | 1,690 | 1,690 | 3.5 | +42 |
| 比較例18 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-24 | 7,800 | 88.8 | 340 | 1,400 | 10.5 | -11 |
| 比較例19 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-25 | 17,200 | 115.4 | 300 | 300 | 100 | -31 |
| 比較例20 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-26 | 3,100 | 87.5 | 760 | 760 | 4.0 | +65 |
| 実施例 9 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-27 | 2,280 | 87.3 | 1,060 | 1,610 | 12.2 | -5 |
| 比較例21 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-28 | 28,000 | 65.3 | 320 | 230 | 0.2 | -15 |
| 比較例22 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-29 | 1,560 | 92.5 | 0 | 0 | 0 | -8 |
| 実施例10 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-30 | 2,150 | 87.1 | 1,020 | 1,590 | 10.2 | -5 |
| 比較例23 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-31 | 1,480 | 74.0 | 1,070 | 1,510 | 1.4 | -4 |
| 比較例24 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-32 | 75,000 | 106.5 | 260 | 1,610 | 168 | -50 |
| 実施例11 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-33 | 1,720 | 92.1 | 1,760 | 1,550 | 37.9 | -5 |
| 実施例12 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-34 | 4,320 | 99.8 | 550 | 1,840 | 116 | -9 |
| 実施例13 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-35 | 2,050 | 91.7 | 1,830 | 1,610 | 32.6 | -11 |
| 実施例14 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-36 | 4,680 | 97.6 | 670 | 1,870 | 104 | -22 |
| 実施例15 | 100 | 50 | 30 | ポリマー-22 | 4,970 | 100.5 | 920 | 1,080 | 780 | -26 |
| 実施例16 | 100 | 270 | 50 | ポリマー-22 | 2,970 | 84.4 | 1,220 | 1,790 | 4.8 | -19 |
| 実施例17 | 100 | 350 | 0 | ポリマー-22 | 5,800 | 108.5 | 520 | 2,080 | 25.3 | -26 |
| 比較例25 | 100 | 10 | 20 | ポリマー-22 | 14,800 | 118.0 | 800 | 330 | 114 | -62 |
| 比較例26 | 100 | 450 | 70 | ポリマー-22 | 1,460 | 91.7 | 130 | 1,720 | 0.7 | -10 |

*1 ゲル化のため、測定不可

成分(1):ブロック共重合体
成分(2-1):脂環族系石油樹脂(アルコンM100、荒川化学製)
成分(3):パラフィン系プロセス油(PW-90、出光興産製)

表一6 粘接着性組成物の特性

| | 配合量(重量%) | | | 成分(1) の種類 | 溶融粘度 (cP,at.160°C) | 軟化点 (°C) | ルーブタック (gf) | 粘着力 (gf/10mm) | 保持力 (分) | 溶融粘度 変化率(%) |
|-------|----------|---------|-------|--------------|-----------------------|-------------|----------------|------------------|------------|----------------|
| | 成分(1) | 成分(2-2) | 成分(3) | | | | | | | |
| 実施例18 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-22 | 2,600 | 90.4 | 1,560 | 1,380 | 4.1 | -12 |
| 実施例19 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-27 | 2,640 | 105.2 | 960 | 1,520 | 25.3 | -18 |
| 実施例20 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-30 | 2,360 | 103.0 | 950 | 1,490 | 9.6 | -5 |
| 実施例21 | 100 | 250 | 60 | ポリマー-33 | 4,400 | 110.4 | 2,650 | 1,640 | 8.5 | -18 |

成分(1):ブロック共重合体
成分(2-2):脂肪酸系石油樹脂(エスコレッツ1310、エッソ化学製)
成分(3):パラフィン系プロセス油(PW-90、出光興産製)

＜産業上の利用可能性＞

本発明の水素添加ブロック共重合体は、ポリオレフィン系樹脂の改質に優れた性能を発揮する。そして、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）と剛性、成形加工性及び耐熱老化性のバランスに優れる。また、優れた透明性、軟質性、成形加工性を有するポリオレフィン系樹脂組成物を得ることも可能である。これらの特徴を生かして、射出成形、押出成形などによって各種形状の成型品に加工でき、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）食品包装容器などの各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具等に用いることができる。

さらに、本発明の粘接着性組成物は、良好な熔融粘度、軟化点、ループタック、粘着力及び保持力を示し、また熔融粘度変化率も小さく粘接着特性において優れたバランス性能を有する。これらの特徴を生かして各種粘着テープ・ラベル類、感圧性薄板、感圧性シート、各種軽量プラスチック成型品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊、タイル固定用裏糊などに利用でき、特に粘着テープ・ラベル用として有用である。

請 求 の 範 囲

1. (1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量V(%)が37%以上70%未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率H(%)が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 1.25 \times V + 10$$

$$50 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が82%以上である水素添加ブロック共重合体。

2. (1) 請求の範囲第1項に記載の水素添加ブロック共重合体、及び
(2) ポリオレフィン系樹脂
よりなるブロック共重合体組成物。

3. 該組成物が、(1)成分と(2)成分の総重量100重量部に対して、1～50重量部の成分(1)及び99～50重量部の成分(2)からなり、成分(1)が更に下記要件を満たす、請求の範囲第2項に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が5～50重量%、

(d) メルトフローレートが0.5～100 g/10分。

4. 該組成物が、(1)成分と(2)成分の総重量100重量部に対して、1～95重量部の成分(1)及び99～5重量部の成分(2)からなり、成分(1)が更に下記要件を満たす、請求の範囲第2項に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5 ～ 35 重量%、

(d) 数平均分子量が 3 万を超え、33 万未満。

5. 該組成物が、(1) 成分と (2) 成分の総重量 100 重量部に対して、20 ～ 95 重量部の成分 (1) 及び 80 ～ 5 重量部の成分 (2)、更に、成分 (1) 100 重量部に対して、(3) 5 ～ 300 重量部の非芳香族系ゴム軟化剤及び (4) 500 重量部以下の無機充填剤からなり、成分 (1) が更に下記要件を満たす、請求の範囲第 2 項に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5 ～ 50 重量%、

(d) 数平均分子量が 5 万 ～ 100 万。

6. (1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量 V (%) が 30 % 以上 70 % 未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H (%) が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$30 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が 82 % 以上

である水素添加ブロック共重合体 100 重量部、及び

(2) 粘着付与剤 20 ～ 400 重量部 (成分 (1) 100 重量部に対して) よりなるブロック共重合体組成物。

7. 成分 (1) が更に下記要件を満たす、請求の範囲第 6 項に記載のブロック共重合体組成物：

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が 5 ～ 60 重量%、

(d) ピーク分子量が 5 万 ～ 30 万。

8. 成分(1)が、

(1-A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする1個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量V(%)が30%以上70%未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率H(%)が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$30 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が82%以上、

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が5~60重量%
である水素添加ブロック共重合体 20~90重量%、

(1-B) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量V(%)が30%以上70%未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率H(%)が以下の関係式を満たし、

$$V < H < 2 \times V + 10$$

$$30 \leq H < 80$$

(b) ビニル結合の水素添加率が82%以上

(c) ビニル芳香族炭化水素の含有量が5~60重量%
である水素添加ブロック共重合体 80~100重量%、

からなり、成分(1-A)と成分(1-B)の平均分子量が5万~30万である、請求の範囲第6項に記載のブロック共重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, 10-219040, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims; tables 1 to 5 | 1-4, 8 |
| Y | Claims; tables 1 to 5 (Family: none) | 1-8 |
| X | EP, 299499, A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 January, 1989 (18.01.89), Claims; page 8, lines 22 to 55; table 1 | 1-8 |
| Y | Claims; page 8, lines 22 to 55; table 1 & JP, 64-020284, A Claims; page 6, upper right column, 8 th line from the bottom to page 7, upper left column, 5 th line from the bottom & US, 4994508, A & DE, 3851586, B2 | 1-8 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2001 (27.06.01)Date of mailing of the international search report
10 July, 2001 (10.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP, 10-219040, A (旭化成工業株式会社) 18. 8月. 1998 (18. 08. 98) | 1-4, 8 |
| Y | 特許請求の範囲、表1-表5 | 1-8 |
| | ファミリーなし | |
| X | EP, 299499, A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushikigaisha) 18. 1月. 1989 (18. 01. 89) | 1-8 |
| Y | 特許請求の範囲、第8頁第22行-第55行、表1 | 1-8 |
| | 特許請求の範囲、第8頁第22行-第55行、表1 | |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | & JP, 64-020284, A、特許請求の範囲、第6頁右上 欄下から第8行-第7頁左上欄下から第5行 & US, 4994508, A & DE, 3851586, B2 | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, 10-219040, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims; tables 1 to 5 | 1-4, 8 |
| Y | Claims; tables 1 to 5 (Family: none) | 1-8 |
| X | EP, 299499, A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 January, 1989 (18.01.89), Claims; page 8, lines 22 to 55; table 1 | 1-8 |
| Y | Claims; page 8, lines 22 to 55; table 1 & JP, 64-020284, A Claims; page 6, upper right column, 8 th line from the bottom to page 7, upper left column, 5 th line from the bottom & US, 4994508, A & DE, 3851586, B2 | 1-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2001 (27.06.01)Date of mailing of the international search report
10 July, 2001 (10.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | J P, 10-219040, A (旭化成工業株式会社) 18. 8月. 1998 (18. 08. 98) | 1-4, 8 |
| Y | 特許請求の範囲、表1-表5 ファミリーなし | 1-8 |
| X | E P, 299499, A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushikigaisha) 18. 1月. 1989 (18. 01. 89) | 1-8 |
| Y | 特許請求の範囲、第8頁第22行-第55行、表1 特許請求の範囲、第8頁第22行-第55行、表1 | 1-8 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

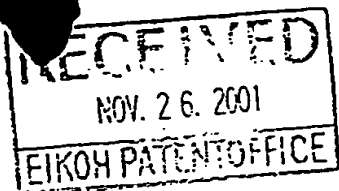
4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | & J P, 64-020284, A、特許請求の範囲、第6頁右上 欄下から第8行-第7頁左上欄下から第5行 & U S, 4994508, A & D E, 3851586, B2 | |

PATENT COOPERATION TREATY



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGURI, Shohei
Eikoh Patent Office
ARK Mori Building, 28th Floor
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-6028
JAPON

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

| | | | |
|---|--|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 15 November 2001 (15.11.01) | | IMPORTANT NOTICE | |
| Applicant's or agent's file reference P-37642 | | | |
| International application No. PCT/JP01/03847 | International filing date (day/month/year) 08 May 2001 (08.05.01) | Priority date (day/month/year) 09 May 2000 (09.05.00) | |
| Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA et al | | | |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 15 November 2001 (15.11.01) under No. WO 01/85818

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.91.11 |
|--|---|



JUL 24 2001

EIKOH PATENT OFFICE

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OGURI, Shohei
Eikoh Patent Office
ARK Mori Building, 28th Floor
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-6028
JAPON

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 16 July 2001 (16.07.01) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference P-37642 | |
| International application No. PCT/JP01/03847 | International filing date (day/month/year) 08 May 2001 (08.05.01) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 09 May 2000 (09.05.00) |
| Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA et al | |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 09 May 2000 (09.05.00) | 2000-135800 | JP | 22 June 2001 (22.06.01) |
| 01 June 2000 (01.06.00) | 2000-164668 | JP | 22 June 2001 (22.06.01) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Taïeb Akremi

Telephone No. (41-22) 338.83.38



E P • U S

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

| | | |
|---------------------------------------|--|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 P-37642 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 3 8 4 7 | 国際出願日 (日.月.年) 08.05.01 | 優先日 (日.月.年) 09.05.00 |
| 出願人 (氏名又は名称) 旭化成株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

ポリオレフィン系樹脂組成物として、耐衝撃性及び成形加工性の物性バランスに優れた成型品を提供し、粘接着性組成物として、粘着特性のバランス及び高温加熱下における熔融粘度安定性に優れた組成物を提供できる水素添加ブロック共重合体であり、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、共役ジエン化合物に基づくビニル結合量 V (%) が 37% 以上 70% 未満であるブロック共重合体の水素添加物であって、

(a) 共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率 H (%) が、 $V < H < 1.25 \times V + 10$ $50 \leq H < 80$

(b) ビニル結合の水素添加率が 82% 以上である水素添加ブロック共重合体。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C08F297/06, C08L53/02, C08L23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X Y | JP, 10-219040, A (旭化成工業株式会社) 18. 8月. 1998 (18. 08. 98) 特許請求の範囲、表1-表5 特許請求の範囲、表1-表5 ファミリーなし | 1-4, 8 1-8 |
| X Y | EP, 299499, A2 (Asahi Kasei Kogyo Kabushikigaisha) 18. 1月. 1989 (18. 01. 89) 特許請求の範囲、第8頁第22行-第55行、表1 特許請求の範囲、第8頁第22行-第55行、表1 | 1-8 1-8 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
27. 06. 01

国際調査報告の発送日
10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
原田 隆興



4 J 9 1 6 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | & JP, 64-020284, A、特許請求の範囲、第6頁右上 欄下から第8行-第7頁左上欄下から第5行 & US, 4994508, A & DE, 3851586, B2 | |

